

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



US/04/24939

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 35 454.9

**Anmeldetag:** 02. August 2003

**Anmelder/Inhaber:** Reilly Industries, Inc., Indianapolis, Ind./US

**Erstanmelder:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Cyanopyridinen  
und dafür geeignete Katalysatoren

**IPC:** B 01 J 27/198

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. September 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

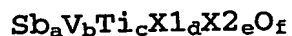
Stark

## Verfahren zur Herstellung von Cyanopyridinen und dafür geeignete Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 Cyanopyridinen und dafür geeignete Katalysatoren, die Vanadium und Phosphor enthalten.

Es sind mehrere Verfahren zur Herstellung von Cyanopyridinen aus Methylpyridinen durch deren Umsetzung mit Ammoniak und Sauerstoff bekannt. Sie unterscheiden sich  
10 durch die Umsetzungsbedingungen und insbesondere durch die Katalysatoren. Unter den Verfahren sind nur solche für eine Anwendung im technischen Maßstab von Bedeutung, die eine sehr gute Raum-Zeit-Ausbeute und gleichzeitig eine gute Selektivität aufweisen.

15 Aus der EP 0 726 092 B1 ist bekannt, dass die Anforderungen durch Katalysatorsysteme der allgemeinen Summenformel



erfüllt werden. Diese Katalysatoren sind jedoch recht aufwendig herzustellen.

Aus der DE 198 04 839 A1 und der DD 241 903 A1 ist bekannt, dass Katalysatoren der Formeln  $(\text{NH}_4)_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  oder  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  die zur Klasse der VPO Katalysatoren gehören, zur Ammoxidation von Aromaten einsetzbar sind. Diese Katalysatoren benötigen relativ hohe Reaktionstemperaturen  
25 von mehr als 440 °C, um Umsätze größer 90 % zu erhalten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Cyanopyridinen durch die katalytische Umsetzung von Methylpyridinen mit Ammoniak und Sauerstoff bei erhöhter Temperatur unter Verwendung von VPO-  
30 Katalysatoren zu entwickeln, die zu einer sehr guten Raum-Zeit-Ausbeute (bei hohem Umsätzen) und Selektivität bei

Reaktortemperaturen bis 440°C führen und einfach und reproduzierbar herzustellen sind.

Diese Aufgabe wurde mit VPO-Katalysatoren der allg. Formel

5  $[V_1P_aX_b(Y)_cO_d]_e[Z]_f$ , in der bedeuten

a = 0,1-2,5

b = 0-3,0, insbesondere 0,001-3,0

c = 0,1-10

10 d = in Abhängigkeit von der Wertigkeit der anderen Elemente

e = 5-100 (Gew.-%)

f = 95-0 (Gew.-%), insbesondere 95-5 mit der Massgabe,  
dass b und f nicht gleichzeitig 0 sind

15 X = Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn oder Nb

Y = cyclische Stickstoffverbindung,

Z = SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder TiO<sub>2</sub> oder deren Gemische,

gelöst, die dadurch herstellbar sind, dass man  
20 Vanadiumpentoxid (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) und 80 bis 85%-ige Phosphorsäure in  
organischen Medium unter Rückflußbedingungen miteinander  
zur Reaktion bringt, die sich bildende Katalysatorvorstufe  
abfiltriert, bei 80°C bis 140°C trocknet und anschliessend  
bevorzugt für 1,5 bis 4 h bei 300°C bis 600°, bevorzugt  
25 350°C bis 480°C kalziniert, das so enthaltene  
Vanadiumphosphat bei einer Temperatur von 100 bis 300°C,

insbesondere 160 bis 250°C mit einem Gasstrom, bestehend aus einem Inertgas wie z. B. Argon, Helium oder Stickstoff, das mit dem Dampf einer cyclischen Stickstoff-Verbindung bei einer Temperatur von 0 bis 80 °C, insbesondere 15 bis 5 45 °C, gesättigt ist, für 0,1 bis 10 Stunden, insbesondere 0,5 bis 3 Stunden, überströmt und anschliessend abkühlt.

Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt vorzugsweise 5-20 l/h.

10 Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur enthält der Katalysator 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% der organischen cyclischen Stickstoffverbindung, vorwiegend als Kation gebunden.

15 Dabei handelt es sich vorzugsweise um 6 gliedrige Ringe wie z. B. Pyridin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin und insbesondere Picolin (3-Methylpyridin).

Das organische Medium besteht im allgemeinen aus dem Gemisch eines aromatischen Alkohols und eines aliphatischen Alkohols im Volumen-Verhältnis 2:1 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2. Als cyclische Alkohole geeignet sind insbesondere Benzylalkohol und ein- bis dreifach durch Alkylgruppen mit 1 bis 3 C-Atomen substituierte Benzylalkohole, bevorzugt sind Methylgruppen. Als

25 aliphatische Alkohole werden C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkohole, auch mit verzweigten Ketten, insbesondere n-Butanol eingesetzt.

In diesem Gemisch liegen V2O5 und Phosphorsäure zu Beginn der Reaktion in einem molaren V:P Verhältnis von 1:0,1 bis 30 1:2,5 insbesondere 1:0,7 bis 1:1,5 vor.

Um den Katalysator mit als Promotoren wirksamen weiteren Übergangsmetalloxiden oder Mischoxide zu versehen, werden wässrige oder alkoholische Lösungen von Salzen dieser Übergangsmetalle X hergestellt. Dabei handelt es sich bevorzugt um solche mit Anionen, wie Carbonat, Nitrat, Oxalat oder Acetat, die durch Wärmebehandlung aus dem Festkörper entfernt werden. Mit diesen Lösungen wird die gegebenenfalls getrocknete Katalysatorvorstufe imprägniert, und die überschüssige Lösung abgetrennt.

Die imprägnierte Katalysatorvorstufe wird dann bei 80 bis 140°C für 6 bis 24 h getrocknet und gegebenenfalls vor der Kalzinierung verformt.

Vorteilhaft wird ein Trägermaterial mit dem imprägnierten oder nicht imprägnierten Pulver vermischt, bei dem es sich im allgemeinen um  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$  oder deren Gemische handelt.

Das Pulver wird in der gewünschten Menge, im allgemeinen im Mengenverhältnis 20:1 bis 1:20 mit der Trägerkomponente innig vermischt und in einer üblichen Mühle vermahlen.

Das erhaltene Gemisch wird anschließend bei einer Temperatur von 300°C bis 600°C, bevorzugt 350 bis 480°C bis 48 h kalziniert. Dazu verwendet man vorteilhaft ein Stickstoff/Sauerstoffgemisch in der Zusammensetzung 1:0,1 bis 1:10.

In jedem Fall erfolgt nach der Kalzinierung das Einbringen der organischen cyclischen Stickstoffverbindungen in den Katalysator vor Beginn der eigentlichen katalytischen

Umsetzung. Das Verfahren zur Herstellung des Katalysators ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

5 Der Katalysator kann in allen geeigneten Reaktoren zur Durchführung einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion eingesetzt werden. So kann beispielsweise ein kontinuierlicher Festbettreaktor oder ein Rührkessel eingesetzt werden.

10 Bevorzugt wird der Katalysator bei Verfahren zur Herstellung von 3-Cyanopyridin durch katalytische Umsetzung von 3-Methylpyridin, Ammoniak und Sauerstoff bei Temperatur bis 440°C, insbesondere bis 400°C eingesetzt.

15 Zu den Herstellverfahren für 3-Cyanopyridin gehören beispielsweise die in der EP 0 059 414 B1, der EP 0 070 395 B1, der EP 0 726 092 A1 beschriebenen Verfahren.

20 Gemäß EP 0 059 414 B1 erfolgt die Umsetzung des 3-Methylpyridins mit Ammoniak und Sauerstoff zum 3-Cyanopyridin in üblicher Weise in der Gasphase. Für die Wahl der Umsetzungsbedingungen ist ein breiter Spielraum gegeben. Die Umsetzung wird vornehmlich ohne Anwendung von Druck oder unter geringem Überdruck bis zu etwa 3 bar bei Temperaturen etwa zwischen 320 und 460°C, vorzugsweise bei 25 Temperaturen zwischen 340 und 440°C, vorgenommen. Mit Vorteil wird der benötigte Sauerstoff als Luft zugeführt und den Gasen außerdem Wasserdampf zugemischt. Das Mengenverhältnis 3-Methylpyridin zu Ammoniak, Sauerstoff beziehungsweise Luft und gegebenenfalls Wasserdampf kann in 30 weiten Grenzen gewählt werden. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, je Mol 3-Methylpyridin etwa 2 bis 10 Mol, vorzugsweise 3 bis 8 Mol, Ammoniak, etwa 10 bis 40 Mol, vorzugsweise 25 bis 35 Mol, Luft und etwa 0 bis 10 Mol,

vorzugsweise 0 bis 8 Mol, Wasserdampf anzuwenden. Je Liter Schüttvolumen des Katalysators und Stunde werden zweckmäßigerweise etwa 1 bis 3 Mol 3-Methylpyridin in den Reaktor eingespeist.

5

In den Beispielen bedeuten % Gewichtsprozente, soweit nicht anders bezeichnet. In den folgenden Beispielen werden als Begriff verwendet:

10 Umsatz = (Mole umgesetzter Kohlenwasserstoff / Mole eingesetzter Kohlenwasserstoff) \* 100 %

Ausbeute = (Mole erzeugtes Produkt / Mole eingesetzter Kohlenwasserstoff) \* 100 %

15 GHSV = Gas hourly space velocity =  
(Volumen des eingespeisten Gases / Zeit  
x Schüttvolumen des Katalysators)  
[1/hl = 1/h]

Selektivität = (Ausbeute / Umsatz) \* 100

Beispiele

## Katalysatorherstellung

## Beispiel 1 (Katalysator A, Vergleichsbeispiel)

Es wurde nach den Angaben in Inorg. Chem., 23 (1984) 1308,  
5 das Hemihydrat des Oxovanadium (IV)-hydrogenphosphates,  
 $\text{VOHPO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  im wässrigen Medium hergestellt. Diese  
Katalysatorvorstufe wurde bei  $120^\circ\text{C}$  24 h getrocknet und  
durch 3 stündiges Kalzinieren bei  $450^\circ\text{C}$  in  
Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen in das  
10 Oxovanadiumdiphosphat  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  überführt.

## Beispiel 2 (Katalysator B)

Das Oxovanadiumdiphosphat lässt sich in organischen  
Lösungsmitteln herstellen, in dem man 0,1 mol (18,2 g)  $\text{V}_2\text{O}_5$   
15 in 110 ml n-Butanol und 73 ml Benzylalkohol suspendiert und  
die Mischung 3 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird  
bei Raumtemperatur über Nacht weiter gerührt, danach 85  
%ige Phosphorsäure in stöchiometrisch adäquater Menge  
zugegeben, erneut unter Rückfluss 2 h weitergerührt und bei  
Raumtemperatur die gebildete Katalysatorvorstufe  
20 abfiltriert, mehrfach mit Ethanol gewaschen und schließlich  
24 h bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Nach 3 h Kalzinieren bei  $450^\circ\text{C}$   
in Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen erhält man wie in  
Beispiel 1 das Oxovanadiumdiphosphat  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

25

## Beispiel 3 (Katalysator C)

Entsprechend diesem Beispiel erfolgt die Herstellung von  
Trägerkatalysatoren:

Man bricht dazu die in Beispiel 1 bzw. 2 beschriebenen  
30 Synthesen bei der Isolierung der Katalysatorvorstufe (d.h.

vor dem abschließenden Kalzinieren) ab. Titandioxid (Anatas)-Pulver (B.E.T.-Oberfläche ca. 100 m<sup>2</sup>/g) wird im Gewichtsverhältnis 3:1 mit dem Pulver der Katalysatorvorstufe nach Beispiel 1 bzw. 2 (VOHPO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O) gemischt und in einem Achatmörser sowie anschließend in einer elektrischen Mühle innig vermahlen (5-10 min). Anschließend wird die Katalysatormasse verpresst, gebrochen und eine Siebfraktion von ca. 1 - 1,25 mm im Durchmesser ausgesiebt. Diese Fraktion wird 3 h in Stickstoff/Sauerstoff-Gemischen bei 450°C kalziniert und enthält das Vanadiumphosphat zumeist als (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

#### Beispiel 4 (Katalysator D)

Katalysatoren nach Beispiel 3 können auch mit Übergangsmetallpromotoren versetzt sein. Hierzu wird zunächst die Katalysatorvorstufe nach Beispiel 1 oder 2 promotiert, bevor die Mischung mit der Trägerkomponente erfolgt. Die Herstellung der promotierten Katalysatorvorstufe wird im Folgenden für eine Eisenpromotierung beschrieben:

0,1 Mol der nach Beispiel 1 bzw. 2 erhaltenen Katalysatorvorstufe (VOHPO<sub>4</sub> · 0,5 H<sub>2</sub>O) werden mit 0,05 Mol Eisen(III)-Acetat (gelöst in Ethanol oder Wasser) imprägniert. Anschließend wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand bei 120°C für 16 h getrocknet und anschließend kalziniert.

#### Beispiel 5 (Katalysator E)

Der nach Beispiel 4 hergestellte Katalysatorvorläufer wird wie im Beispiel 3 beschrieben im Verhältnis 1:3 mit Titandioxid (Anatas)-Pulver gemischt und wie beschrieben vermahlen. Nach Trocknung und Kalzinierung (jeweils wie in Beispiel 3) erhält man einen geträgerten und promotierten

Katalysator, der das Vanadiumphosphat zumeist als  $(VO)_2P_2O_7$  enthält.

#### Beispiel 6 (Katalysator F)

5. Das Oxovanadiumphosphat nach Beispiel 2 wird in einer Korngröße von 1 - 1,25 mm nun in einem Reaktionsrohr in Stufen von 10K/min auf 200°C erhitzt und dann für 2 h mit einem Gasstrom von 10 l/h Argon (gesättigt bei Raumtemperatur mit 3-Picolin) durchströmt. Anschließend  
10 wird im Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Der behandelte Katalysator enthält als zusätzliche Komponente 3-Picolin (vorwiegend als Kation), was an Hand von IR-Spektren und durch Elementaranalyse belegt werden kann. Die Probe enthält ca. 1,5 % Picolin, vorwiegend als  
15 Picoliniumkation.

#### Beispiel 7 (Katalysator G)

Der Trägerkatalysator nach Beispiel 3 wird, wie in Beispiel 6 beschrieben, mit einem Argon/3-Picolinstrom behandelt. Nach der Behandlung enthält der Katalysator ca. 2 % 3-Picolin, vorwiegend als Picoliniumkation.

#### Beispiel 8 (Katalysator H)

- 25 Der eisenpromotierte Trägerkatalysator nach Beispiel 4 wird, wie in Beispiel 6 beschrieben, mit einem Argon/3-Picolinstrom behandelt. Nach der Behandlung enthält der Katalysator ca. 2 % 3-Picolin, vorwiegend als Picoliniumkation.

## Herstellung von 3-Cyanpyridin

## Beispiele 9 bis 15

Es wurde zur Ammoxidation ein Festbettreaktor aus Quarz eingesetzt, in den 5 g Katalysatorsplit 1:1 gemischt mit  
5 Korund eingefüllt wurden. 3-Picolin und ggf. Wasser werden in den Reaktionsgasstrom aus Luft und Ammoniak eingepumpt und verdampft. Die Reaktionsbedingungen und die Zusammensetzung der Einsatzgase lassen sich der Tabelle 1 entnehmen. Die Probenahme erfolgte 10 min nach  
10 Reaktionsbeginn. Die Reaktionsprodukte wurden durch Gaschromatographie analysiert und quantifiziert. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben. Die Versuche 9-13 an nicht vorbehandelten Katalysatoren ergeben einen Picolinumsatz von ca. 50 %, 10 min nach  
15 Reaktionsbeginn; während in den Versuchen 14-15 gezeigt wird, dass Katalysatoren, die nach Vorbehandlung vorwiegend Picoliniumkationen enthalten, direkt nach Reaktionsbeginn bereits einen Umsatz von  $\geq 95$  % erreichen. Die Selektivität der Reaktion zu 3-Cyanpyridin ist in jedem Fall mit  $\geq 85$  %  
20 hoch.

Vergleichsbeispiel mit Katalysator A

Es wurde zur Ammoxidation ein Festbettreaktor aus Quarz eingesetzt, in den 5 g Katalysatorsplitt 1:1 gemischt mit  
25 Korund eingefüllt wurden. 3-Picolin und ggf. Wasser werden in den Reaktionsgasstrom aus Luft und Ammoniak eingepumpt und verdampft. Es wurde mit folgendem Molverhältnis gearbeitet: 3-Picolin : Ammoniak : Luft : Wasser =  
1:4,4:28,4:8,5. Bei einer Katalysatortemperatur von 355°C  
30 und einer Verweilzeit von 1,5 s wurde ein 3-Picolin-Umsatz von 35% festgestellt, die Ausbeute an Nicotinsäurenitril lag bei 29% was einer Selektivität von 84% entspricht.

Der Katalysator wurde vor dem Einsatz mit einem Picolin-haltigem Strom begast, anschließend wurde der Versuch in der oben angegebenen Weise durchgeführt.

Mit einem zweiten Versuch wurde mit folgendem Molverhältnis  
5 gearbeitet: 3-Picolin : Ammoniak : Luft : Wasser = 1 : 4,6  
: 29,4 : 8,9. Bei einer Katalysatortemperatur von 362°C und  
einer Verweilzeit von 1,5 s wurde ein 3-Picolin-Umsatz von  
43% festgestellt. Die Ausbeute an Nicotinsäurenitril lag  
bei 35%, was einer Selektivität von 82% entspricht.

Tabelle 1

Beispiele	Katalysator	Reaktions-temp. [°C]	GHSV [h <sup>-1</sup> ]	Luft [MV]	NH <sub>3</sub> [MV]	H <sub>2</sub> O [MV]	Umsatz [Mol-%]	Ausbeute [Mol-%]	Selektivität [Mol-%]	CO [Mol-%]	CO <sub>2</sub> [Mol-%]
9	B	360	2300	28,4	5,6	8,2	52	43,7	84	0,7	4,9
10	C	360	2250	28,3	5,3	8,1	52	46,2	89	0,3	4,7
11	D	350	2200	29,1	5,0	8,4	53	48,9	89	0,2	4,4
12	E	350	2200	28,9	4,4	8,5	54	48,6	90	0,3	4,6
13	F	400	2000	29,0	5,0	8,5	95	80,0	84	0,6	4,9
14	G	350	2500	29,1	4,5	8,7	97	81,3	84	0,6	4,5
15	H	340	2000	28,6	5,7	-	99	99,0	100	-	-

MV = Molverhältnis

Beispiele 16 bis 22

Es wird verfahren, wie in den Beispielen 9 bis 15 beschrieben, die Reaktionsprodukte werden aber nach 6 h bestimmt. Es werden dann unter den gleichen

5 Reaktionsbedingungen folgende Ergebnisse erhalten

Beispiel	Katalysator	Umsatz [Mol %]	Ausbeute [Mol %]	Selektivität [Mol %]	CO [Mol %]	CO <sub>2</sub> [Mol %]
16	B	62	55	88	6	4,8
17	C	63	57	90	3	4,6
18	D	62	56	90	2	4,3
19	E	65	60	92	3	4,4
20	F	95	80	84	5	5,0
21	G	98	84	86	5	4,3
22	H	99	99	100	-	-

Es wird gezeigt, dass der Picolinumsatz an den nicht vorbehandelten Katalysatoren bereits um bis zu 10% angestiegen ist. Die vorbehandelten Katalysatoren zeigen weiterhin die gleiche hohe Leistung wie zu Beginn. Die gebrauchten Katalysatoren der Beispiele 16 bis 19 zeigen jetzt schon nachweisbare Anteile an ins Gitter eingebautem 3-Picolin, wie z. B. mit IR-Spektroskopie feststellbar ist.

## Patentansprüche

## 1. VPO-Katalysatoren der allgemeinen Formel

$$[V_1P_aX_b(Y)_cO_d]_e[Z]_f$$
, in der bedeuten

5

a = 0,1-2,5

b = 0-3,0 insbesondere 0,001-3,0

c = 0,1-10

d = in Abhängigkeit von der Wertigkeit der anderen Elemente

10 e = 5-100

f = 95-0, insbesondere 95-5,

mit der Maßgabe, dass b und f nicht gleichzeitig 0 sind.

15 X = Cr, Mo, W, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Zn oder Nb

Y = cyclische Stickstoffverbindung

Z = SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder TiO<sub>2</sub>, oder deren Gemische,

herstellbar nach einem Verfahren, bei dem man folgende Schritte durchführt:

20

a) Umsetzung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und konzentrierter Phosphorsäure in einem organischen Medium unter Rückflußbedingungen,

b) Abtrennen der sich bildenden Katalysatorvorstufe und gegebenenfalls

25

- 5 c) Trocknen bei 80 bis 140°C,
- d) Imprägnieren der gegebenenfalls getrockneten Katalysatorvorstufe mit der wässrigen oder alkoholischen Lösung eines Metalls X, wobei X die oben angegebene Bedeutung hat,
- e) Abtrennen der überschüssigen Lösung,
- f) Trocknen und Kalzinieren des imprägnierten Materials und
- 10 g) gegebenenfalls Verformen des erhaltenen Katalysators.
2. VPO-Katalysatoren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Träger  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  oder deren Gemische enthalten.
- 15 3. VPO-Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,01 bis 5-Gew.-% einer organischen cyclischen Stickstoffverbindung enthalten.
- 20 4. VPO-Katalysatoren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Stickstoffverbindung eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Pyridin, Chinolin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin enthalten.
5. VPO Katalysatoren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Stickstoffverbindung 3-Methylpyridin enthalten.
- 25 6. Verwendung der Katalysatoren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von 3-Cyanpyrdidn durch Umsetzung 3-Methylpyridin mit Ammoniak und Sauerstoff bei Temperaturen bis 440°C.

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanopyridinen aus Methylpyridinen durch deren Umsetzung  
5 mit Ammoniak und Sauerstoff und dafür geeignete Katalysatoren, die neben Vanadium und Phosphor weitere Übergangsmetalle enthalten.

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/US04/024939

International filing date: 30 July 2004 (30.07.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 35 454.9  
Filing date: 02 August 2003 (02.08.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 March 2005 (07.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse